

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-49882

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51)Int.Cl.⁸
 C08J 9/00
 C08L 23/10
 H01M 2/16

識別記号
 CES

FI
 C08J 9/00 CESA
 C08L 23/10
 H01M 2/16 P

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平9-210827

(22)出願日 平成9年(1997)8月5日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 渡辺 義直

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 樋口 浩之

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 多孔質膜およびそれを用いた電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 正常通電時における低電気抵抗性および良好なSD特性に加え、さらに優れた耐熱性を備える電池用セパレータとして使用できる多孔質膜を提供する。

【解決手段】 MIO.6以下で結晶化温度120℃以上であるPPフィルムを低温延伸し、さらに高温延伸し多孔質化する。前記低温延伸は、温度-20～80℃で倍率20～400%の延伸であり、前記高温延伸は、フィルムの結晶融点(℃)をTmとすると、(Tm-40)℃～Tm℃の温度範囲で延伸倍率10～500%である。これにより、空孔率30～55%の範囲で耐熱温度が190℃以上の多孔質膜が得られる。前記PPの割合は膜全体の～重量%である。前記PPの結晶化温度の好ましい範囲は123℃以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトインデックス(MI)0.6以下で結晶化温度120℃以上であるポリプロピレンを含有する層を備え、空孔率30～55%の範囲である多孔質膜。

【請求項2】 ポリプロピレンの結晶化温度が123℃以上である請求項1記載の多孔質膜。

【請求項3】 請求項1または2記載の多孔質膜製の電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質膜およびそれを用いた電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】最近、電気機器の小型化等に対応するための電池として、高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少ないリチウムイオン電池が注目されている。そして、前記電池には正負極の短絡防止のために、両極間に多孔質膜からなる電池用セパレータが介在されることが一般的である。

【0003】電池用セパレータは、正常通電時においては、正極と負極の間に位置し、両極の短絡を防止すると共に、その多孔構造から両極間の電気抵抗を低く抑えて電池電圧を維持する。一方、異常電流により電池の内部温度が上昇した場合には、電池用セパレータは、所定温度で熔融することで多孔構造から無孔構造に変わって電気抵抗を増大させ、これによって電池反応を遮断し、電池内部温度の過度の上昇を防止する。

【0004】このように、電池の温度上昇に対し、電気抵抗を増大させ電池反応を遮断し、電池の安全性を確保する機能は、一般にシャットダウン特性(SD特性)と呼ばれ、リチウムイオン電池用セパレータにおいて必須の機能である。

【0005】現在、SD特性が開始する温度は、約120～150℃が好ましいとされている。また、電池用セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレンおよび前記両樹脂の組み合わせからなるものが一般に用いられている。

【0006】さらに、SD特性が開始したのち、増大した電気抵抗がさらなる高温時にも維持されることは安全確保の上で望ましいとされる。この増大した電気抵抗が維持される上限温度を「耐熱温度」といい、電池用セパレータの重要な特性として求められている。

【0007】この耐熱温度は、電池用セパレータのフィルム形状維持機能とも見ることができる。セパレータが熔融、無孔化した後、さらに温度上昇した場合、フィルム形状を維持できずに破れを生じてしまうと、正極と負極が接触短絡して温度が急激に上昇する。その際、それを組み込んだ機器に熱的ダメージを与える他、様々な問題が生じる。特に、自動車電池、電力貯蔵用電池等の大

型のものには、電池内部での温度上昇が不均一のため、均一に電流遮断が生じるのは困難であるため、SD特性開始温度よりさらなる高温時でも破膜しないというセパレータの耐熱性が非常に重要となる。

【0008】電池用セパレータとして用いる多孔質膜を製造する方法として、熔融結晶化温度が106℃以上であるポリプロピレンを用い、膜の孔形状 b/a を2以上(厚さ方向の軸長 a 、長手方向の軸長 b)で、空孔率50～85%であり、圧縮ヤング率が 0.2 kg/cm^2 の多孔質膜を得る方法が提案されている(特許第2503034号)。しかし、この方法では圧縮強度の向上を目的としており、耐熱性に関して十分な特性を有する電池用セパレータ(多孔質膜)を得ることはできない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、正常通電時における低電気抵抗性および良好なSD特性に加え、さらに優れた耐熱性を備える電池用セパレータとして使用できる多孔質膜を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の多孔質膜は、メルトインデックス(MI)0.6以下で結晶化温度120℃以上からなるポリプロピレンを含有する層を備え、空孔率30～55%であるという構成を有する。

【0011】すなわち、本発明では、特定のMIおよび結晶化温度を有するポリプロピレンを含有することにより、多孔質膜の耐熱性を向上させ、また空孔率を前記所定の範囲に特定することにより正常時の低電気抵抗等の特性を確保する。このような本発明の多孔質膜は、耐熱温度が190℃以上となって優れた耐熱性を有し、電池用セパレータとして最適である。なお、上記結晶化温度は123℃以上であることが好ましい。前記ポリプロピレンの好ましい含有割合は、膜全体の10～100重量%、特に好ましくは50～100重量%である。

【0012】本発明において、メルトインデックス(MI)は、JIS K 7210に規定される方法で測定される値である。

【0013】本発明において、空孔率は、下記の式(数1)により求められる。

【0014】

【数1】空孔率(%) = (空孔体積/膜体積) × 100
空孔体積 = 膜体積 - (膜重量/膜密度)

【0015】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0016】上記ポリプロピレン(PP)は、MIが0.6以下であることが必要である。MIが0.6を超えると高温時に熔融しやすく、形状が維持できないため、電池用セパレータとして使用する場合に問題とな

る。またMIの下限については特に限定されないが、0.1未満であると、一般の溶融押出しによるフィルム成形が困難になるという問題が生じるおそれがある。

【0017】また、PPの結晶化温度は120℃以上であることが必要である。この温度が高いほど多孔質膜の耐熱性は向上する。すなわち、結晶化温度がこれより低いと多孔質膜となった際、耐熱温度が低くなり、電池用セパレータとして使用した場合、低温で破膜するいわゆる耐熱温度の低いものとなり好ましくない。より好ましい結晶化温度は、123℃以上である。

【0018】PPの種類としては、たとえば、アイソタクチックPP、アタクチックPP等があげられ、このなかで機械的強度の優れるアイソタクチックPPが好ましい。

【0019】また、空孔率は30～55%の範囲である。空孔率がこれより高いと機械的強度が低下する。一方、空孔率がこれより低いと電解液の保持力が低下し、電池の放電特性が低下する。なお、好ましい空孔率の範囲は、40～50%である。

【0020】本発明の多孔質膜の構造は、前記特定物性PP含有層を備えれば特に制限されず単層構造でも多層構造でもよい。例えば、(1)前記特定物性PPのみから形成された層単独の単層構造の多孔質膜、(2)前記特定物性PPとその他のポリマーを混合した層のみからなる単層構造の多孔質膜、(3)その他のポリマーからなる多孔質層と、前記特定物性PP含有層からなる多孔質層との複層構造を持つ多孔質膜等が挙げられる。このような構造の多孔質膜において、全多孔質膜中に占める上記特定物性PPの含有率の好ましい範囲は前述の通りであるが、特に好ましくは10～100重量%である。

【0021】つぎに、本発明の多孔質膜の製造例について説明する。

【0022】まず、構成材料としてはMI0.6以下で結晶化温度120℃以上のPPであるが、その他の成分を含有することも可能である。なお、他の成分を使用する場合は、PPの割合が前記割合となるようにすることが好ましい。

【0023】前記その他の成分としては、PPと同様に結晶性ポリマーであることが望ましい。その例として、ポリエチレン(PE)、ポリ4メチルペンテン、ポリブテンのようなポリオレフィン類、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のポリフッ化オレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル類、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシメチレン、ポリアミド等があげられる。このなかで、製造において多孔質化を効率よくできるという理由から、到達結晶化度の高い樹脂が好ましく、ポリオレフィン類、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化オレフィン類、ポリアミド類等が好ましい。特に、電池用セパレータに使用するという理由か

ら、耐薬品性、耐酸・アルカリ性に優れたポリオレフィン類が好ましく、PEが特に好ましい。

【0024】そして、前記特定物性のPPを含有するフィルムを、例えば、溶融押し出し法により成形する。なお、複層構造を持つものを製造する場合は、各層を同時に溶融押し出しすればよい。

【0025】つぎに、このフィルムに対し、結晶性向上のために、熱処理を行う。この熱処理の温度と時間は、熱処理の方法等に応じて適宜設定する。通常、フィルムの結晶融点を T_m とすると熱処理温度は $(T_m - 40)^\circ\text{C} \sim (T_m - 5)^\circ\text{C}$ の範囲となる。ただしフィルム構成材料が2種以上のときは、結晶融点の最も高いものを $T_{ma} (^\circ\text{C})$ 、最も低いものを T_{mb} とした場合、熱処理温度は $(T_{mb} - 40)^\circ\text{C} \sim (T_{ma} - 5)^\circ\text{C}$ の範囲となるのが一般的である。熱処理の方法としては、加熱したロールや金属板にフィルムを接触させる方法、気相中で加熱する方法等がある。また、熱処理の時間は、通常、約2秒～60時間である。

【0026】このような熱処理を施すことにより、フィルムの結晶化度が高められ、後に行われる延伸による微細孔の形成(多孔質化)が容易になる。

【0027】つぎに、熱処理後のフィルムを、下記のように延伸することにより多孔質化する。

【0028】すなわち、まず、熱処理後のフィルムを $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の低温度領域で1軸延伸する(以下、 $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ での延伸を「低温延伸」という)。延伸温度がこれより低いと作業中にフィルムの破断が生じる場合があり、また、延伸温度が高いと多孔質膜化が困難となる場合がある。延伸方法は、従来技術であるロール延伸、テンター延伸などを採用できる。低温延伸時における延伸率は、特に限定されるものではないが、通常、約20～400%、好ましくは約40～300%である。この延伸率は低温延伸前における寸法(L)と低温延伸後における寸法(LB)を用い、下記の式(数2)により求められる。

【0029】

【数2】延伸率(%) = $(LB - L) / L \times 100$

【0030】つぎに、この低温延伸されたフィルムは、フィルムの結晶融点 $(^\circ\text{C})$ を T_m とすると、 $(T_m - 40)^\circ\text{C} \sim T_m^\circ\text{C}$ の高温度域で延伸され、多孔質膜が得られる。ただし、フィルム構成材料が2種以上のとき、結晶融点が最も低い材料の結晶融点を $T_{mb} (^\circ\text{C})$ とした場合、熱処理温度は $(T_{mb} - 40)^\circ\text{C} \sim T_{mb}^\circ\text{C}$ の範囲となる(以下、この温度領域での延伸を「高温延伸」という)。この高温延伸は前記の低温延伸時における延伸方向と同方向に行うのが一般的であるが、他の方向へ行ってもよい。高温延伸温度を上記範囲に規定するのは、低温延伸において規定したのと同様の理由であり、延伸温度がこれより低いと作業中にフィルムの破断が生じる場合があり、また、延伸温度が高いと多孔質膜化が

困難になる場合があるからである。なお延伸方法としては低温延伸と同様に、従来から知られているロール延伸、テンター延伸などを採用できる。

【0031】高温延伸の延伸率は、特に限定されるものではないが、通常、約10～500%、好ましくは約100～300%である。この延伸率は、低温延伸前における寸法(L)、低温延伸後における寸法(LB:すなわち高温延伸前の寸法)および高温延伸後の寸法(LH)を用い、下記の式(数3)により求められる。

【0032】

【数3】延伸率(%) = $(LH - LB) / L \times 100$

【0033】このように、低温延伸および高温延伸の2段階延伸により多孔質膜が得られる。この多孔質膜には、低温延伸および高温延伸の際に作用する応力が残留しているため、延伸方向に収縮して寸法変化を生じやすい。これを防止するために、延伸後、延伸方向の寸法を収縮させて寸法安定性を高めることが好ましい。収縮の度合いは任意で良いが、通常、延伸後の膜寸法の約10～40%程度が良い。

【0034】また、多孔質膜の延伸方向の寸法が変化しないように規制し、延伸温度またはそれ以上の温度で加熱するいわゆる「ヒートセット」により、同様に寸法安定性を向上させることができる。

【0035】以上の工程によって、本発明の多孔質膜が得られる。この多孔質膜は、190℃以上の高い耐熱温度を有する。

【0036】このようにして得られる本発明の多孔質膜は、電池用セパレータとして最適であるが、その他の用途として、例えば、耐薬品性が高いという特徴により、ろ過フィルター、包装材、衣料用等がある。

【0037】

【実施例】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。なお、実施例および比較例においての耐熱性、MI、結晶化温度および空孔率の測定は、以下に示す方法により行った。

【0038】(MI) JIS K 7210に規定される方法により測定した。

【0039】(結晶化温度) 示差走査熱量計(セイコー電子工業社製 DSC200)を用い、PPを10℃/分の速度で80℃から200℃まで昇温して熔融させた後、10℃/分の速度で80℃まで冷却し、その際の発熱ピーク温度を結晶化温度(℃)とした。

【0040】(空孔率) 前記式(数1)により算出した。

【0041】(耐熱温度) 図1に示すようなヒートプレス機(テスター産業社製)を用いて耐熱温度を調べた。図示のように、このヒートプレス機は、下面1a(300×500mm)が固定で、上面1bからプレスするのであり、下面1aは室温とし、上面1bを加熱した。このヒートプレス機において、下面1aに多孔質膜サン

プル2を配置し、上面1bを下降させて圧力約8kg/cm²で1秒間プレスした。なお、前記サンプル2は、上面1bが接近した際、収縮等を防ぐため40mm×40mmの台紙に固定した。そして、前記サンプル2が破膜する温度を耐熱温度とした。

【0042】(実施例1) MIO. 5で結晶化温度128℃のPPとMI 1. 3で密度0.966の高密度ポリエチレン(HDPE)を材料とした3層(構成: 外層PP(13μm)、中間層PP/HDPE=2/8(8μm))からなる総厚34μmのフィルムをTダイ式フィルム成形機で作製した。なお前記中間層のPPとHDPEの比は重量比であり、以下も同様である。これを表面温度148℃の金属ロールに80秒間接触させ熱処理し、ついで125℃の気相中で48時間処理を行った。

【0043】そして、このフィルムに対し、低温延伸(温度50℃、倍率70%)および高温延伸(温度120℃、倍率180%)を順次行い、さらに120℃で最大延伸時のフィルム長さを基準に20%収縮させ、厚さ25μmで3層構造の多孔質膜を得た。

【0044】(実施例2) MIO. 3で結晶化温度125℃のPPを材料とした厚さ34μmの単層フィルムを用いた以外は、実施例1と同様の操作で厚さ25μmの多孔質膜を得た。

【0045】(実施例3) MIO. 3で結晶化温度125℃のPP90重量%とMI 1. 3、密度0.966のHDPE10重量%からなる厚さ34μmの単層フィルムを用いた以外は実施例1と同様の操作で厚さ25μmの多孔質膜を得た。

【0046】(比較例1) MI 2. 3で結晶化温度125℃のPPとMI 1. 3、密度0.966のHDPEを材料とした3層(構成: 外層PP(13μm)、中間層PP/HDPE=1/9(8μm))からなる総厚34μmのフィルムを用いた以外は、実施例1と同様の操作で厚さ25μmの3層からなる多孔質膜を得た。

【0047】(比較例2) MI 2. 0で結晶化温度110℃のPPを材料とした厚さ34μmの単層フィルムを用いた以外は、実施例1と同様の操作で厚さ25μmの多孔質膜を得た。

【0048】(比較例3) MI 1. 0で結晶化温度108℃のPPとMI 1. 3、密度0.966のHDPEを材料とした3層からなる(構成: 外層PP(13μm)、中間層HDPE(8μm)) 総厚34μmフィルムを用いた以外は、実施例1と同様の操作で厚さ25μmの3層からなる多孔質膜を得た。

【0049】(比較例4) MIO. 8で結晶化温度122℃のPPを材料とした厚さ34μmの単層フィルムを用いた以外は、実施例1と同様の操作で厚さ25μmの多孔質膜を得た。

【0050】(比較例5) MIO. 5で結晶化温度115℃のPPを材料とした厚さ34μmの単層フィルムを

用いた以外は、実施例1と同様の操作で厚さ25 μ mの多孔質膜を得た。

【0051】(比較例6)MI0.6で結晶化温度125℃のPPとMI1.3、密度0.966のHDPEを材料とした3層(構成:外層PP(13 μ m)、中間層PP/HDPE=2/8(8 μ m))からなる総厚34 μ mのフィルムを作製した。これを表面温度150℃の金属ロールに80秒間接触させ熱処理した。続いて125℃の気相中で48時間処理を行った。そしてこのフィルムに対し低温延伸(温度50℃、倍率80%)および10

高温延伸(温度120℃、倍率200%)を順次行い、さらに120℃で最大延伸時のフィルム長さを基準に20%収縮させ、3層からなる厚さ25 μ mの多孔質膜を得た。

【0052】このようにして得られた実施例1~3の多孔質膜および比較例1~6の多孔質膜について、前記方法により空孔率および耐熱性を測定した。その結果を下記の表1に示す。

【0053】

【表1】

	メルトインデックス (MI)	結晶化温度 [℃]	空孔率 [%]	耐熱温度 [℃]
実施例1	0.6	124	54	195
実施例2	0.3	125	36	195
実施例3	0.3	125	46	195
比較例1	2.3	125	44	180
比較例2	2.0	110	39	175
比較例3	1.0	108	41	180
比較例4	0.8	122	41	180
比較例5	0.5	115	43	180
比較例6	0.6	125	60	180

【0054】前記表1から、MIおよび結晶化温度が所定の範囲のPPを含有する層を備える実施例の多孔質膜は、190℃以上の高い耐熱温度を有し、耐熱性に優れることが分かる。これに対し、MIおよび結晶化温度が本発明の所定の範囲にないPPを含有する層を備える比較例の多孔質膜は、耐熱温度が180℃以下となり、耐熱性に劣っていた。

【0055】

【発明の効果】以上のように、本発明の多孔質膜は、空孔率も適当な範囲にあり、しかも耐熱性に優れるものである。したがって、この多孔質膜は、正常通電時におい

て低電気抵抗を有し、異常通電時では優れたSD特性を発現するとともに、電池内部温度が過度に上昇しても電池反応を遮断し続けることが可能な高性能の電池用セパレータとして用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐熱性を測定する際に使用するヒートプレス機の概略図である。

【符号の簡単な説明】

- 1 a 下面
- 1 b 上面
- 2 多孔質膜サンプル

【図1】

